

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">A61K 7/06</div>	<div style="font-weight: bold; font-size: 1.2em;">A1</div>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/24986 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. November 1994 (10.11.94)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01205 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. April 1994 (19.04.94) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> P 43 14 305.9 30. April 1993 (30.04.93) DE </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Landteilstrasse 17, D-68163 Mannheim (DE). SPERLING-VIETMEIER, Karin [DE/DE]; Im Kirchenstueck 12, D-67433 Neustadt (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsche Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Irisstrasse 10, D-67067 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01205 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. April 1994 (19.04.94) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> P 43 14 305.9 30. April 1993 (30.04.93) DE </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Landteilstrasse 17, D-68163 Mannheim (DE). SPERLING-VIETMEIER, Karin [DE/DE]; Im Kirchenstueck 12, D-67433 Neustadt (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsche Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Irisstrasse 10, D-67067 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/01205 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. April 1994 (19.04.94) (30) Prioritätsdaten: <div style="display: flex; justify-content: space-between; margin-top: 5px;"> P 43 14 305.9 30. April 1993 (30.04.93) DE </div> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHEHLMANN, Volker [DE/DE]; Landteilstrasse 17, D-68163 Mannheim (DE). SPERLING-VIETMEIER, Karin [DE/DE]; Im Kirchenstueck 12, D-67433 Neustadt (DE). SANNER, Axel [DE/DE]; Lorsche Ring 2c, D-67227 Frankenthal (DE). BLANKENBURG, Rainer [DE/DE]; Irisstrasse 10, D-67067 Ludwigshafen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: HAIR SETTING AGENT (54) Bezeichnung: HAARFESTIGUNGSMITTEL (57) Abstract <p>Hair setting agent containing as film forming agents copolymers based on tertiary butylacrylate or tertiary butylmethacrylate with a K value of 10-50 can be produced through radical polymerization of A) 30-72 % by wt. tertiary butylacrylate or tertiary butylmethacrylate or a mixture thereof as A monomer, B) 10-28 % by wt. acrylic acid or methacrylic acid or a mixture thereof as B monomer, and C) 0-60 % by wt. of a radically copolymerizable monomer or a radically copolymerizable monomer mixture as C monomer, where at least one of the C monomers provides a homopolymer with a glass transition temperature of less than 30 °C, the carboxyl groups of the copolymers being partially or completely neutralized.</p> (57) Zusammenfassung <p>Haarfestigungsmittel, enthaltend als Filmbildner Copolymerisate auf der Basis von tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat mit einem K-Wert von 10 bis 50, erhältlich durch radikalische Polymerisation von A) 30 bis 72 Gew.-% tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat oder einer Mischung hieraus als Monomerem A; B) 10 bis 28 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus als Monomerem B; und C) 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomerem C, wobei mindestens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glas temperatur kleiner als 30 °C liefert, wobei die Carboxylgruppen der Copolymerisate teilweise oder vollständig neutralisiert sind.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Haarfestigungsmittel

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Haarfestigungsmittel, welche als Filmbildner Copolymerisate auf der Basis von tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat mit einem K-Wert von 10 bis 50 enthalten, die durch radikalische Polymerisation von

10

A) 30 bis 72 Gew.-% tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmethacrylat oder einer Mischung hieraus als Monomerem A,

15

B) 10 bis 28 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung hieraus als Monomerem B und

20

C) 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren Monomerenmischung als Monomeren C, wobei mindestens eines der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glasstemperatur kleiner als 30°C liefert,

erhältlich sind, wobei die Carboxylgruppen der Copolymerisate teilweise oder vollständig neutralisiert sind.

25

Aus der EP-A 379 082 sind Haarfestigungsmittel bekannt, welche als Filmbildner Copolymerisate auf der Basis von tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat mit einem K-Wert von 10 bis 50 enthalten, die durch radikalische Polymerisation von

30

A) 75 bis 99 Gew.-% tert.-Butylacrylat und/oder tert.-Butylmethacrylat,

35

B) 1 bis 25 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und

C) 0 bis 10 Gew.-% eines weiteren radikalisch copolymerisierbaren Monomeren

erhältlich sind, wobei die Carboxylgruppen der Copolymerisate wie üblich teilweise oder vollständig durch Amine neutralisiert sind.

Noch verbesserungsbedürftig bei diesen aus dem Stand der Technik bekannten Mitteln sind jedoch die Auswaschbarkeit des Polymeren aus dem Haar, die Löslichkeit des Filmbildners in wasserhaltigen Zubereitungen, die heute immer mehr die auf reinen organischen Lösungsmitteln basierenden und deshalb ökologisch bedenklichen Zubereitungen verdrängen, sowie Griff und Festigung des behandel-

2

ten Haars, da sich mit den Haarfestigungsmitteln des Standes der Technik behandeltes Haar meist zu spröde oder zu rauh anfühlt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindungen war es demnach, ein Haar-
5 festigungsmittel bereitzustellen, welches die oben geschilderten Nachteile nicht mehr aufweist.

Demgemäß wurde das eingangs definierte Haarfestigungsmittel gefunden.

10

Das bzw. die Monomere C dienen zur Modifikation der Eigenschaften des Copolymerisates. In einer bevorzugten Ausführungsform werden hierzu C₁- bis C₁₈-Alkylacrylate oder -methacrylate, insbesondere C₁- bis C₄-Alkylacrylate oder -methacrylate, oder eine Mischung
15 aus diesen (Meth)acrylaten mit N-C₁- bis -C₁₈-Alkylacrylamiden oder -methacrylamiden, insbesondere N-C₁- bis -C₄-Alkylacrylamiden oder -methacrylamiden, eingesetzt. Als C₁- bis C₄-Alkylreste in den genannten (Meth)Acrylaten und (Meth)Acrylamiden kommen Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-
20 Butyl und tert.-Butyl in Betracht.

Man erhält besonders gute Ergebnisse, wenn als Monomere C unverzweigte C₂- bis C₄-Alkylacrylate allein oder in Mischung mit verzweigten N-C₃- bis -C₄-Alkylacrylamiden eingesetzt werden. Beson-
25 ders bevorzugt werden hierfür Ethylacrylat oder eine Mischung aus Ethylacrylat und N-tert.-Butylacrylamid.

In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Zusammensetzung des als Filmbildners verwendeten Copolymerisates

30

A) 50 bis 72 Gew.-%, insbesondere 60 bis 70 Gew.-% des Monomeren A,

35

B) 12 bis 25 Gew.-%, insbesondere 15 bis 23 Gew.-% des Monomeren B und

C) 3 bis 38 Gew.-%, insbesondere 7 bis 25 Gew.-% des Monomeren C.

40 Die Obergrenze des Monomeren A von 72 Gew.-% ist besonders kritisch, da darüber hinaus die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittels nicht mehr feststellbar sind. Der deutliche Wechsel im Eigenschaftsspektrum des Haar-
festigungsmittels zwischen einem Gehalt von 72 und 75 Gew.-%
45 Monomer A war insbesondere im Hinblick auf die aus der EP-A 379 082 bekannten Mittel überraschend.

3

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist das als Filmbildner verwendete Copolymerisat aus

B) tert.-Butylacrylat als Monomerem A,

5

B) Methacrylsäure als Monomerem B und

C) Ethylacrylat oder einer Mischung aus Ethylacrylat und N-tert.-Butylacrylamid als Monomerem C

10

aufgebaut.

Die beschriebenen Copolymerisate werden in bekannter Weise durch radikalische Copolymerisation der Monomeren A, B und gegebenenfalls C hergestellt. Hierbei arbeitet man nach den üblichen Polymerisationstechniken, zum Beispiel nach den Methoden der Suspensions-, Emulsions- oder Lösungspolymerisation.

Als Initiatoren für die radikalisch ablaufende Polymerisationsreaktion werden die üblichen Peroxo- oder Azoverbindungen, beispielsweise Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, Alkali-
metall- oder Ammoniumpersulfate, Azo-bis-isobutyronitril, Wasserstoffperoxid oder Redoxinitiatoren zweckmäßigerweise in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Monomeren, eingesetzt. Man wählt die Mengen an Monomeren und Lösungs- bzw. Dispergiermittel zweckmäßigerweise so, daß man 30 bis 80 gew.-%ige Lösungen bzw. Dispersionen oder Suspensionen der Copolymerisate enthält. Zur Senkung des Restmonomergehaltes kann eine Nachpolymerisation nach allgemein bekannten Verfahren erfolgen.

Die Copolymerisate sollen K-Werte von 10 bis 60, vorzugsweise 15 bis 40, aufweisen. Der jeweils gewünschte K-Wert läßt sich in an sich bekannter Weise durch Wahl der Polymerisationsbedingungen, beispielsweise der Polymerisationstemperatur und der Initiatorkonzentration, einstellen. Gegebenenfalls, insbesondere bei Anwendung der Emulsions- und Suspensionspolymerisation, kann der Einsatz von Reglern, insbesondere von Schwefelverbindungen wie Mercaptoethanol, 2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure oder Dodecylmercaptan zur Reduzierung des K-Wertes angebracht sein. Die K-Werte werden nach Fikentscher, Cellulosechemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 (1932) bei 25°C in 1 gew.-%iger ethanolischer Lösung gemessen und stellen ein Maß für das Molgewicht dar.

Derartige Copolymerisate haben üblicherweise Glastemperaturen zwischen 50 und 130°C, insbesondere zwischen 60 und 100°C.

Wird das Haarfestigungsmittel durch Emulsionspolymerisation hergestellt, kann die erhaltene Dispersion entweder direkt in eine wäßrige Haarfestigungszubereitung eingearbeitet werden oder es erfolgt eine Trocknung, z.B. Sprühtrocknung, der Dispersion, so daß das Haarfestigungsmittel als Pulver verwendet und verarbeitet werden kann.

10

Für die Verwendung in den erfindungsgemäßen Haarfestigungsmitteln werden die Carboxylgruppen der so erhaltenen Copolymerisate üblicherweise mit einem Alkalimetallhydroxid oder vorzugsweise mit einem Amin teilweise oder vollständig, zweckmäßigerweise zu 5 bis 100 %, vorzugsweise zu 30 bis 95 %, neutralisiert. Die Neutralisation erfolgt bevorzugt mit

- einem Mono-, Di- oder Trialkanolamin mit 2 bis 5 C-Atomen im Alkanolrest, der gegebenenfalls in veretherter Form vorliegt, beispielsweise Mono-, Di- und Triethanolamin, Mono-, Di- und Tri-n-propanolamin, Mono-, Di- und Triisopropanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol und Di(2-methoxyethyl)amin,
- einem Alkandiolamin mit 2 bis 5 C-Atomen, beispielsweise 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol und 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol, oder
- einem primären, sekundären oder tertiären Alkylamin mit insgesamt 5 bis 10 C-Atomen, beispielsweise N,N-Diethylpropylamin.

Besonders gute Ergebnisse erhielt man mit 2-Amino-2-methylpropanol, Triisopropanolamin und 2-Amino-2-ethylpropan-1,3-diol.

Als Alkalimetallhydroxide eignen sich zur Neutralisation vor allem Natrium- und Kaliumhydroxid.

Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel kommen beispielsweise als Haargele, flüssige Haarfestiger, Haarschäume und vor allem als Frisurenfestiger in Form von Sprayzubereitungen zur Anwendung. Besonders bevorzugt werden Haarsprayzubereitungen, die die folgenden Bestandteile enthalten:

- 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-% des teilweise oder vollständig neutralisierten Copolymerisates

5

- 1 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 40 Gew.-% Wasser
- 0 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 25 bis 50 Gew.-% eines üblichen organischen Lösungsmittels wie vor allem Ethanol, Isopropanol und Dimethoxymethan und daneben auch Aceton, n-Propanol, n-Butanol, 2-Methoxypropan-1-ol, n-Pentan, n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Octan oder Dichlormethan oder deren Gemische
- 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 45 bis 70 Gew.-% eines üblichen Treibmittels wie Propan, n-Butan, Isobutan, 2,2-Dimethylbutan, n-Pentan, Isopentan, Dimethylether, Difluorethan, Fluortrichlormethan, Dichlordifluormethan oder Dichlortetrafluorethan oder deren Gemische

Als Treibmittel (Treibgase) kommen von den genannten Verbindungen vor allem die Kohlenwasserstoffe, insbesondere Propan, n-Butan, n-Pentan und Gemische hieraus sowie Dimethylether und Difluorethan zur Anwendung. Gegebenenfalls werden einer oder mehrere der genannten chlorierten Kohlenwasserstoffe in Treibmittelmischungen mitverwendet, jedoch nur in geringen Mengen, etwa bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf die Treibmittelmischung.

Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel eignen sich auch besonders für Pumpsprayzubereitungen ohne den Zusatz von Treibmitteln oder auch für Aerosolsprays mit üblichen Druckgasen wie Stickstoff, Druckluft oder Kohlendioxid als Treibmittel.

Außerdem können diese Sprayzubereitungen noch geringe Mengen an Parfümölen, beispielsweise 0,1 bis 0,5 Gew.-%, enthalten.

Eine wasserhaltige Standard-Sprayformulierung weist beispielsweise die folgende Zusammensetzung auf:

2 bis 10 Gew.-%	des zu 100 % mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisierten Copolymerisates
10 bis 76 Gew.-%	Ethanol
2 bis 40 Gew.-%	Wasser
10 bis 40 Gew.-%	Dimethylether

Die in erfindungsgemäßen Haarfestigungsmitteln enthaltenen Copolymerisate zeichnen sich durch ihre hohe Verträglichkeit mit den unpolaren Treibmitteln in Sprayzubereitungen, insbesondere mit Kohlenwasserstoffen wie Propan oder n-Butan oder ihrem Gemisch aus. Sie weisen eine gute haarfestigende Wirkung auf, ersichtlich an den hohen Werten für die Curl-Retention, die hierbei

meist über 80 % liegen. Außerdem zeichnen sich die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel dadurch aus, daß sie das Haar praktisch nicht verkleben.

- 5 Vor allem aber weisen die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel bei den anwendungstechnischen Eigenschaften, die eingangs bei den Mitteln des Standes der Technik als verbesserungsbedürftig bezeichnet wurden, hervorragende Ergebnisse auf. Sie sind in Alkoholen wie Ethanol oder Isopropanol und in Gemischen dieser
10 Alkohole mit Wasser klar löslich. Die Klarheit der Lösungen bleibt auch erhalten, wenn die Lösungen in Standard-Sprayformulierungen zusammen mit Treibmitteln wie Dimethylether eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Haarfestigungsmittel sind einwandfrei aus dem Haar auswaschbar. Mit ihnen behandeltes Haar
15 weist eine erhöhte Geschmeidigkeit und einen angenehmen natürlichen Griff auf. Die Festigungswirkung ist gleichzeitig dabei hoch, so daß prinzipiell eine Senkung der benötigten Menge an Filmbildner in der Haarsprayformulierung möglich ist.
- 20 Zur gezielten Einstellung der Eigenschaften von Haarfestigungsmitteln kann es von Vorteil sein, die erfindungsgemäßen Copolymerisate als Mischung mit weiteren Haarfestigungspolymeren einzusetzen. Als weitere Haarfestigungspolymere kommen handelsübliche Polymere wie Polyvinylpyrrolidone, Copolymere aus Vinylpyrrolidon
25 und Vinylacetat, Copolymere aus Vinylacetat und Crotonsäure, Copolymere aus Vinylacetat, Vinylpropionat und Crotonsäure oder Copolymere auf Acrylat/Acrylamid-Basis in Betracht. Solche Mischungen können die erfindungsgemäßen Copolymere und die weiteren Haarfestigungspolymere im Gewichtsverhältnis 1 zu 99
30 bis 99 zu 1 enthalten.

Beispiele

Herstellungsvorschriften für die Beispiele 1 bis 15 und die Vergleichsbeispiele A bis D
35

Beispiel 2 (Emulsionspolymerisation)

Aus 1 g Natriumlaurylsulfat, 6,7 g eines handelsüblichen nicht-
40 ionischen Emulgators, 100 g Wasser, 1,3 g Ethylhexylthioglycolat, 60 g Methacrylsäure, 210 g tert.-Butylacrylat und 30 g Ethylacrylat stellte man eine Emulsion her, die im Zulaufverfahren in ein Polymerisationsgefäß, das 500 g Wasser enthielt, im Laufe der Polymerisation innerhalb von ca. 2 bis 4 Stunden bei ca. 75 bis
45 85°C gegeben wurde. Der Initiator, 1 g Natriumpersulfat gelöst in 100 g Wasser, wurde ebenfalls im Laufe der Polymerisation kontinuierlich zugefahren. Zur Senkung des Restmonomergehalts wurde

7

anschließend mit einem Redoxinitiator (tert.-Butylhydroperoxid/Ascorbinsäure) versetzt und nachpolymersiert.

Die Herstellung der Beispiele 1, 3 bis 11 und A bis D erfolgte analog zu Beispiel 2.

Beispiel 12 (Lösungspolymerisation)

Eine Mischung aus 105 g tert.-Butylacrylat, 30 g Ethylacrylat, 10 15 g Acrylsäure, 0,5 g tert.-Butylperpivalat und 25 g Ethanol wurde auf 75°C erwärmt. Nach dem Anspringen der Polymerisation, erkennbar an einer Viskositätserhöhung, wurden gleichzeitig eine Mischung aus 945 g tert.-Butylacrylat, 270 g Ethylacrylat, 135 g Acrylsäure, und 270 g Ethanol und eine Lösung von 6,0 g tert.- 15 Butylperpivalat in 90 g Ethanol im Laufe von 6 Stunden zugegeben, wobei die Temperatur bei schwachem Sieden auf 77 bis 80°C gehalten wurde. Anschließend wurde eine Lösung von 3,0 g 2-5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan in 400 g Ethanol zugegeben, wonach der Reaktionskessel druckfest verschlossen, auf 130°C auf- 20 geheizt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten wurde. Der Polymerisationsgehalt der erhaltenen Lösung wurde mit ca. 550 g Ethanol auf 50 Gew.-% eingestellt. Das Terpolymerisat hatte einen K-Wert von 32,5 (gemessen in 1,0 %iger ethanolischer Lösung bei 25°C).

25

Die Herstellung der Beispiele 13 und 14 erfolgte analog zu Beispiel 12.

Beispiel 15 (Suspensionspolymerisation)

30

70 g tert.-Butylacrylat, 12 g Ethylacrylat und 18 g Methacrylsäure wurden nacheinander in 250 g Wasser, das 0,9 g Polyacrylsäure vom Molekulargewicht 250.000, 1 g eines handelsüblichen Emulgators auf Basis eines Paraffinsulfonatgemisches mit einer 35 mittleren Kettenlänge von 14 bis 15 C-Atomen und 0,3 g 2-Mercaptoethanol als Regler enthielt, unter Rühren auf 70°C erwärmt. Anschließend wurden 0,02 g tert.-Butyl-per-2-ethylhexanoat in kleinen Mengen portionsweise zugegeben. Nach Zugabe der letzten Portion Initiator wurde noch 3,5 Stunden lang bei 90°C 40 auspolymerisiert. Anschließend wurde bei 100°C Wasserdampf durchgeblasen, bis innerhalb von 4 Stunden ca. 300 g Wasser überdestilliert waren, wobei restliches Monomeres vollständig entfernt wurde. Die erhaltene Polymersuspension wurde abfiltriert und zur Entfernung feinsten ungelöster Partikel mit Wasser gewaschen und 45 im Luftstrom bei Temperaturen von ca. 50°C getrocknet, wobei ein rieselfähiges Pulver mit durchschnittlichen Teilchengrößen von

0,3 bis 1,5 mm erhalten wurde. Der K-Wert betrug 40 (gemessen 1 Gew.-% in Ethanol).

Anwendungstechnische Eigenschaften

5

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Werte für die Zusammensetzung, die Curl-Retention, die Auswaschbarkeit, die Klarlöslichkeit, den Griff und die Festigungswirkung der Beispiele 1 bis 15 und der Vergleichsbeispiele A bis D.

10

Die Curl-Retention ist ein Maß für die haarfestigende Wirkung unter extremen klimatischen Bedingungen. Sie wird im Modellversuch an Haarlocken gemessen, die durch eine übliche Wasserwelle an ca. 15 cm langen Haaren erzeugt und mit der jeweiligen Sprayzubereitung aus 10 cm Entfernung 4 sec lang besprüht worden sind. Nach einer Verweilzeit von 5 Stunden der aufgehängten Locken in einer Klimakammer bei 25°C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit wird die relative Verformung (Aufweitung) der Locken, bezogen auf ihre ursprüngliche Form, bestimmt. Ein hoher Wert bedeutet eine hohe Festigungswirkung, d.h. bei 100 % bliebe die ursprüngliche Form vollständig erhalten.

Die Auswaschbarkeit des Polymeren aus dem Haar, der Griff (das Anfühlen des behandelten Haares) und die Festigungswirkung (die Stärke der Festigung des Haares am Modellkopf) wurden jeweils mit Noten von 1 bis 5 beurteilt; dabei bedeutet:

1 = sehr gut	4 = schlecht
2 = gut	5 = sehr schlecht
3 = noch gut	

30

Die Klarlöslichkeit des Polymers wurde in einer Mischung aus Ethanol, Wasser und Polymer im Gew.-Verhältnis von 55:40:5 wie folgt beurteilt:

35	+	= klar löslich	-	= trübe
----	---	----------------	---	---------

Alle Messungen und Benotungen wurden jeweils mit einer üblichen Standard-Sprayformulierung bestimmt, in der das Copolymerisat zu 100 % mit 2-Amino-2-methylpropanol neutralisiert war.

40

Erklärungen zur Tabelle

TBA = tert.-Butylacrylat

MAS = Methacrylsäure

45 AS = Acrylsäure

EA = Ethylacrylat

TBAA = N-tert.-Butylacrylamid

Tabelle
Zusammensetzung und anwendungstechnische Eigenschaften der Beispiele 1 bis 11 und der Vergleichs-
beispiele A bis D

Beisp. Nr.	Zusammensetzung [Gew.-%]					Curl-Reten- tion	Auswaschbar- keit	Klarlöslich- keit	Griff	Festigungs- wirkung
	TBA	MAS	AS	EA	TBAA					
						[%]	[Note]	[+/-]	[Note]	[Note]
1	72	18	-	10	-	84	2	+	2	2
2	70	20	-	10	-	88	2	+	1	1
3	60	20	-	20	-	84	1	+	1	1
4	58	22	-	20	-	73	1	+	2	2
5	50	20	-	20	10	88	2	+	2	2
6	60	20	-	10	10	79	2	+	1	1
7	40	25	-	25	10	76	1	+	2	2
8	65	20	-	5	10	80	1	+	1	1
9	65	15	-	10	10	82	2	+	1	1
10	35	20	-	20	25	66	1	+	1	1
11	40	20	-	20	20	75	1	+	1	1
12	70	-	10	20	-	79	2	+	1	1
13	65	15	-	20	-	77	3	-	1	2
14	70	20	-	10	-	89	1	+	1	1
15	70	18	-	12	-	84	2	+	1	1

Beisp. Nr.	Zusammensetzung [Gew.-%]					Curl-Reten- tion	Auswaschbar- keit	Klarlöslich- keit	Griff	Festigungs- wirkung
	TBA	MAS	AS	EA	TBAA					
							[Note]	[+/-]	[Note]	[Note]
Zum Vergleich:										
A	85	15	-	-	-	89	4	-	5	5
B	75	25	-	-	-	85	1	+	5	5
C	75	15	-	10	-	86	4	-	3	3
D	75	20	-	5	-	84	2	+	3	3

Patentansprüche

1. Haarfestigungsmittel, enthaltend als Filmbildner Copolymeri-
5 sate auf der Basis von tert.-Butylacrylat oder tert.-Butyl-
methacrylat mit einem K-Wert von 10 bis 50, erhältlich durch
radikalische Polymerisation von
- 10 A) 30 bis 72 Gew.-% tert.-Butylacrylat oder tert.-Butylmeth-
acrylat oder einer Mischung hieraus als Monomerem A,
- B) 10 bis 28 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure oder
einer Mischung hieraus als Monomerem B und
- 15 C) 0 bis 60 Gew.-% eines radikalisch copolymerisierbaren
Monomeren oder einer radikalisch copolymerisierbaren
Monomerenmischung als Monomerem C, wobei mindestens eines
der Monomeren C ein Homopolymerisat mit einer Glas-
temperatur kleiner als 30°C liefert,
- 20 wobei die Carboxylgruppen der Copolymerisate teilweise oder
vollständig neutralisiert sind.
2. Haarfestigungsmittel nach Anspruch 1, bei denen das
25 Monomere C ein C₁- bis C₁₈-Alkylacrylat oder -methacrylat oder
eine Mischung aus einem C₁- bis C₁₈-Alkylacrylat oder -meth-
acrylat und einem N-C₁- bis -C₁₈-Alkylacrylamid oder -meth-
acrylamid ist.
- 30 3. Haarfestigungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, in denen der
Filmbildner aus
- A) 50 bis 72 Gew.-% des Monomeren A,
- 35 B) 12 bis 25 Gew.-% des Monomeren B und
- C) 3 bis 38 Gew.-% des Monomeren C
- aufgebaut ist.

40

45

12

4. Haarfestigungsmittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, in denen der Filmbildner aus

A) tert.-Butylacrylat als Monomerem A,

B) Methacrylsäure als Monomerem B und

C) Ethylacrylat oder einer Mischung aus Ethylacrylat und N-tert.-Butylacrylamid als Monomerem C

aufgebaut ist.

5. Haarfestigungsmittel in Form von Sprayzubereitungen, enthaltend neben hierfür üblichen Lösungsmitteln und gegebenenfalls Treibmitteln 0,1 bis 20 Gew.-% eines Copolymerisates gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.

6. Haarfestigungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend zusätzlich weitere übliche für die Haarverfestigung geeignete Polymere.

7. Verwendung der Copolymerisate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 als Filmbildner in Haarfestigungsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 94/01205

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 5 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 842 852 (NOWAK JR. ET AL.) 27 June 1989 see column 3, line 8 - line 17 ---	1,3,5-7
X	FR,A,2 424 738 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 30 November 1979 see claims ---	1-3,5-7
X	EP,A,0 379 082 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 25 July 1990 cited in the application see claims ---	1-3,5-7
A	EP,A,0 373 442 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20 June 1990 see claims --- -/--	1-7



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- * "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- * "E" earlier document but published on or after the international filing date
- * "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- * "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- * "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 July 1994

Date of mailing of the international search report

04.08.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No PCT/EP 94/01205
--

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 480 280 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15 April 1992 see claims ---	1-7
A	US,A,4 874 604 (SRAMEK J. A.) 17 October 1989 & RE. 34157 05-01-1993 see the whole document -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 94/01205

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4842852	27-06-89	AU-B- 599530	19-07-90
		AU-A- 2998089	19-10-89
		CA-A- 1327937	22-03-94
		EP-A- 0331994	13-09-89
		JP-A- 1275518	06-11-89
		JP-B- 4000044	06-01-92
		US-A- 4923695	08-05-90
		US-A- 4859455	22-08-89
		US-A- 4933170	12-06-90

FR-A-2424738	30-11-79	US-A- 4192861	11-03-80
		DE-A, B, C 2917504	08-11-79
		GB-A- 1597289	03-09-81
		JP-A- 54155185	06-12-79

EP-A-0379082	25-07-90	DE-A- 3901325	19-07-90
		CA-A- 2007252	18-07-90
		US-A- 5306484	26-04-94

EP-A-0373442	20-06-90	DE-A- 3842183	21-06-90
		CA-A- 2003987	15-06-90
		JP-A- 2214710	27-08-90
		US-A- 5132417	21-07-92

EP-A-0480280	15-04-92	DE-A- 4031912	09-04-92
		CA-A- 2052139	09-04-92
		US-A- 5196188	23-03-93

US-A-4874604	17-10-89	AU-B- 613213	25-07-91
		AU-A- 3773089	12-01-90
		CA-A- 1328080	29-03-94
		EP-A- 0422067	17-04-91
		WO-A- 8912438	28-12-89
		US-E- RE34157	05-01-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01205

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 A61K7/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US,A,4 842 852 (NOWAK JR. ET AL.) 27. Juni 1989 siehe Spalte 3, Zeile 8 - Zeile 17 ---	1,3,5-7
X	FR,A,2 424 738 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 30. November 1979 siehe Ansprüche ---	1-3,5-7
X	EP,A,0 379 082 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 25. Juli 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche ---	1-3,5-7
A	EP,A,0 373 442 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 20. Juni 1990 siehe Ansprüche --- -/--	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Juli 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04.08.94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .onales Aktenzeichen
PCT/EP 94/01205

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 480 280 (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15. April 1992 siehe Ansprüche ----	1-7
A	US,A,4 874 604 (SRAMEK J. A.) 17. Oktober 1989 & RE. 34157 05-01-1993 siehe das ganze Dokument -----	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/01205

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4842852	27-06-89	AU-B- 599530	19-07-90
		AU-A- 2998089	19-10-89
		CA-A- 1327937	22-03-94
		EP-A- 0331994	13-09-89
		JP-A- 1275518	06-11-89
		JP-B- 4000044	06-01-92
		US-A- 4923695	08-05-90
		US-A- 4859455	22-08-89
		US-A- 4933170	12-06-90
FR-A-2424738	30-11-79	US-A- 4192861	11-03-80
		DE-A, B, C 2917504	08-11-79
		GB-A- 1597289	03-09-81
		JP-A- 54155185	06-12-79
EP-A-0379082	25-07-90	DE-A- 3901325	19-07-90
		CA-A- 2007252	18-07-90
		US-A- 5306484	26-04-94
EP-A-0373442	20-06-90	DE-A- 3842183	21-06-90
		CA-A- 2003987	15-06-90
		JP-A- 2214710	27-08-90
		US-A- 5132417	21-07-92
EP-A-0480280	15-04-92	DE-A- 4031912	09-04-92
		CA-A- 2052139	09-04-92
		US-A- 5196188	23-03-93
US-A-4874604	17-10-89	AU-B- 613213	25-07-91
		AU-A- 3773089	12-01-90
		CA-A- 1328080	29-03-94
		EP-A- 0422067	17-04-91
		WO-A- 8912438	28-12-89
		US-E- RE34157	05-01-93